

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Eur päisch s Patentamt
Eur pean Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 262 358
A1



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG



Anmeldenummer 87111715.6

Int. Cl. C11D 17/00, C11D 3/12,
C11D 3/08, C11D 3/37

Anmeldetag 13.08.87

② Priorität: 21.08.86 DE 3628406

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.88 Patentblatt 88/14

④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

② Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

② Erfinder: Gierenz, Gerhard, Dr.
Dieselstrasse 80
D-5650 Solingen(DE)
Erfinder: Rust, Ernst-Ulrich
Pützweg 25
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: Willeke, Ludger
Richard-Wagner-Allee 138
D-4200 Oberhausen(DE)

② Glasreinigungsmittel in Tablettenform.

② Die neuen Mittel enthalten Anionentenside, Polyvinylpyrrolidon und Harnstoff sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside, Kieselsäure und weitere Zusatzstoffe. Sie zeichnen sich durch hohe Reinigungswirkung, gute Löslichkeit und ausgezeichnete Lagerstabilität aus. Hauptanwendungsgebiet ist die Reinigung von Kraftfahrzeug-Windschutzscheiben.

EP 0 262 358 A1

"Glasreinigungsmittel in Tablettenform"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel in Tablettenform, das zur Verwendung an schnell verschmutzenden Glasscheiben, insbesondere in Fahrzeugen, bestimmt ist, sowie ein entsprechendes Reinigungsverfahren.

Bei der Reinigung von Glasscheiben, die schnell verschmutzen, wie etwa die Scheiben von Fahrzeugen, müssen, weil sehr oft gereinigt wird, hohe Anforderungen an die Rückstandsfreiheit der Mittel gestellt werden. Die Reinigung stark verschmutzter Scheiben, insbesondere der Windschutzscheiben, erfordert darüber hinaus eine hohe und gegebenenfalls sehr spezifische Reinigungswirkung, wie etwa gegen ölige Verschmutzungen oder gegen Insektenrückstände. Weitere Anforderung, beispielsweise hinsichtlich der Löslichkeit, ergeben sich, wenn Reinigungsmittel gewünscht werden, die automatischen Waschanlagen, insbesondere der Scheibenwaschanlage von Fahrzeugen zugesetzt werden können.

Als Zusätze zu Scheibenwaschanlagen kennt man flüssige und feste Reinigungsmittel. Flüssige Produkte sind zwar gut löslich, besitzen aber den Nachteil, daß sie nur schlecht portionsweise abgepackt und dosiert werden können. Bei den festen Mitteln hat als Portionspackung die Tablette weite Verbreitung gefunden, doch müssen hier besondere Maßnahmen getroffen werden, um eine ausreichend schnelle Löslichkeit zu gewährleisten. Bekannte Mittel dieser Art enthalten aus diesem Grunde beispielsweise hohe Mengen leicht löslicher Salze (GB 1 268 346) oder aber eine Mischung aus Carbonaten und festen Säuren, die beim Kontakt mit Wasser CO_2 entwickelt und so die Auflösung beschleunigt (EP 12 904, JP 76 30805). Beide Arten von Tabletten sind durch diese Maßnahmen aber sehr feuchtigkeitsempfindlich und können nur in luftdichter Verpackung, etwa zwischen mit Aluminium kaschierten Folien, aufbewahrt werden.

Bei der Suche nach Alternativen wurde nun gefunden, daß bestimmte Kombinationen von Wirkstoffen zu Reinigungsmitteltabletten führen, die nicht die geschilderten Nachteile aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Glasreinigungsmittel in Tablettenform, enthaltend

- a) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% Anionentenside
- b) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid.
- c) 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon.
- d) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-% feinteilige Kieselsäure.
- e) 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Harnstoff.

1) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% übliche Zusatzstoffe

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung derartiger Mittel zur Reinigung von Glasscheiben, insbesondere der Windschutzscheiben von Fahrzeugen, sowie ein entsprechendes Reinigungsverfahren.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind leicht herstellbar und zeichnen sich dadurch aus, daß sie auch in feuchter Atmosphäre längere Zeit gelagert werden können, ohne Schaden zu nehmen. Trotzdem lösen sich die Tabletten rasch auf, wenn sie in Wasser gegeben werden und erzeugen eine Lösung von ungewöhnlich hoher Reinigungskraft, insbesondere gegenüber den bei Automobilen besonders häufig anzutreffenden öligen Verschmutzungen. Dabei sind diese Reinigungsmittellösungen völlig klar auch bei Verwendung von hartem Wasser und ebenso bei Zusatz von Alkohol, der zur Erniedrigung des Gefrierpunktes im Winter notwendig ist. Bei der Anwendung der Mittel bilden sich auch bei häufigem Gebrauch keine Schlieren auf den Scheiben und keine störenden Rückstände. Die Mittel sind unschädlich gegenüber den beim Fahrzeugbau verwendeten Metallen, Lacken sowie Gummi- und Plastikmaterialien.

Die Bestandteile der Mittel im einzelnen.

30 a) Anionische Tenside

Verwendbar sind feste, leicht lösliche Anionentenside, insbesondere vom Typ der langketigen Sulfate und Sulfonate. Sie können als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze vorliegen, doch werden vorzugsweise Natriumsalze eingesetzt. Besonders bevorzugt werden lineare Alkylbenzolsulfonate mit 8 bis 16 C-Atomen in der Alkylkette, Olefinsulfonate mit 11 bis 20 C-Atomen in der C-Kette und Alkylsulfate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylkette. Von diesen wiederum werden in erster Linie Olefinsulfonate, Alkylsulfate und deren Mischungen eingesetzt. Die in technischen Tensiden üblicherweise enthaltenen Begleitstoffe, insbesondere Mineral-
salze, stören nicht.

Der Anteil der anionischen Tenside in den Mitteln beträgt: 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%.

Zur Herstellung der Tabletten werden die Anionentenside vorzugsweise als feine Pulver eingesetzt.

b) Nichtionische Tenside

Neben den anionischen Tensiden können in kleineren Anteilen auch nichtionische Tenside zur Erhöhung der Reinigungskraft in die Tabletten eingearbeitet werden. Ihr Anteil beträgt 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, doch können sie insbesondere auch fehlen.

Eigene nichtionische Tenside sind vor allem die Additionsverbindungen aus 5 bis 20 Mol Ethylenoxid (EO) und 1 Mol eines langkettigen primären oder sekundären Alkohols mit 11 bis 20 C-Atomen oder eines Monoalkylphenols mit 6 bis 13 C-Atomen in der Alkylgruppe oder einer Fettsäure mit 12 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt werden die EO-Addukte aus langkettigen Alkoholen und Fettsäuren, insbesondere die EO-Addukte aus Fetalkoholen.

Bei der Auswahl der nichtionischen Tenside ist ebenso wie bei der Festlegung ihrer Menge darauf zu achten, daß die Konsistenz der Tablette nicht zu weich eingestellt wird.

c) Polyvinylpyrrolidon (PVP)

Polyvinylpyrrolidon trägt in der vorliegenden Rezeptur ganz wesentlich zum Reinigungserfolg bei. Geeignet sind PVP-Typen mit K-Werten zwischen 25 und 90, wobei die besten Ergebnisse bei PVP-Typen mit K-Werten zwischen 25 und 40 gefunden wurden. (Der K-Wert ist eine viskosimetrisch bestimmte Größe, die mit dem Molekulargewicht in Beziehung steht. Die zu seiner Ermittlung notwendigen Messungen werden hier an 1 %igen wäßrigen Lösungen im Kapillarviskosimeter bei 20 °C durchgeführt.)

Der Anteil des PVP beträgt in den Reinigungsmitteln 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%. Es wird in feinteiliger Form zur Herstellung der Tabletten eingesetzt.

d) Feinteilige Kieselsäure

Vorzugsweise enthalten die Mittel bis zu 3 Gew.-% einer feinteiligen Kieselsäure, die als Tablettierhelfsmittel, aber gleichzeitig auch als milde Abrasivkomponente polierend wirkt. Besonders geeignet sind Fällungskieselsäure und, insbesondere, pyrogene Kieselsäure. Die Teilchengröße dieses Materials liegt deutlich unter 1 µm, in der Regel zwischen 5 und 50 nm. Vorzugsweise beträgt der Anteil der Kieselsäure zwischen 0,2 und 1,5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,3 und 1 Gew.-% des fertigen Mittels.

e) Harnstoff

Harnstoff wirkt einerseits auf Grund seines hohen Anteils an den Mitteln als Füllstoff, trägt daneben aber ganz wesentlich u. a. zum günstigen Auflöseverhalten und zur Lagerstabilität bei.

Der Anteil des Harnstoffs liegt bei etwa 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 70 bis 80 Gew.-%. Er kann zur Herstellung der Tabletten in pulveriger oder feinkristalliner Form eingesetzt werden.

f) Übliche Zusatzstoffe

Neben den unter a) - e) genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere, in derartigen Mitteln übliche Zusatzstoffe in Mengen bis zu 10 Gew.-% enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Farbstoffe, Konservierungsstoffe, Schaumregulatoren, Komplexbildner für Wasserhärte sowie Tablettierhelfsmittel und Löslichkeitsverbesserer.

Vorzugsweise werden wasserlösliche Farbstoffe und Konservierungsstoffe, beispielsweise Chloracetamid oder Natriumbenzoat, zugesetzt. Der Anteil der Zusatzstoffe beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%.

Soweit bei der vorstehenden Beschreibung der Einzelkomponenten in einigen Fällen auf den Beitrag der jeweiligen Komponente zu den Eigenschaften der Mittel Bezug genommen worden ist, sollen diese Angaben nur als Hinweis auf einen Wirkungsschwerpunkt verstanden werden. Insgesamt scheinen alle Komponenten a) bis e) zu jeder einzelnen Eigenschaft der Mittel, insbesondere dem Lagerverhalten, dem Auflöseverhalten und dem Reinigungsvermögen beizutragen, wobei erst das Zusammenwirken in der erfindungsgemäßen Komposition zu den positiven Eigenschaften der neuen Mittel führt.

Die Herstellung der Mittel selbst bietet keine Schwierigkeiten. Die einzelnen Bestandteile werden entweder alle auf einmal oder stufenweise miteinander vermengt und solange bewegt, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Diese Mischung wird dann der Presse zugeführt, wo in an sich bekannter Weise Tabletten von 0,3 bis 4 g vorzugsweise 1 bis 3 g Gewicht gefertigt werden. Die Tabletten werden in der Regel als runde Scheiben von etwa 1 bis 2 cm Durchmesser hergestellt, doch können auch andere Formate zum Beispiel Quader verwendet werden.

Wegen der hohen Lagerstabilität der Mittel ist die Art der Verpackung von untergeordneter Bedeutung. Geeignet sind beispielsweise Tablettenröhren, Papierrollen, Blisterverpackungen oder Folienbeutel.

Zur Anwendung löst man in der Regel eine oder zwei Tabletten in 1 bis 3 Litern Wasser, gegebenenfalls unter gelegentlichem Schütteln, in wenigen Minuten auf und behandelt dann mit Hilfe eines Schwammes oder eines Tuches die verschmutzte Scheibe mit dieser Lösung. Ganz besonders eignen sich die Tabletten zur Anwendung in mechanischen Scheibenwaschanlagen, insbesondere in Scheibenwaschanlagen von Kraftfahrzeugen. Die Tablette wird dazu direkt in den mit Wasser und gegebenenfalls Alkohol gefüllten Tank der Anlage geworfen, löst sich dort innerhalb kurzer Zeit auf und bildet eine haltbare Reinigungslösung hoher Wirksamkeit.

Beispiel

In einem Kubus-Mischer wurden folgende Komponenten gemeinsam vorgelegt und 30 Minuten vermengt, wobei eine homogene pulvige Mischung entstand.

66.5 kg C₁₂-Olefinsulfonat-Na-Salz (Pulver)
 66.5 kg C₁₂-Alkylsulfat-Na-Salz (Texapon K 12, Pulver)
 3.3 kg pyrogene Kieselsäure (Aerosil 200)
 33.2 kg Polyvinylpyrrolidon (K = 30)
 398.5 kg Harnstoff technisch (Korngröße 0.3 mm)

Dieses Vorgemisch wurde in einer Tablettenpresse der Firma Korsch (Typ EK 4) bei einem Druck von 10 t zu flachen, runden Tabletten von 2.3 g Gewicht verpreßt (Abmessungen 20 mm Durchmesser, ca. 6 mm Höhe).

Die anwendungstechnische Prüfung zeigte, daß die Tabletten problemlos auch im feuchten Klima gelagert werden konnten, ohne zu erweichen oder sich zu verformen. Nach Zugabe zu 2 Litern Wasser von 16 °dH lösten sich die Tabletten bei 18 °C innerhalb von etwa 15 Minuten zu einer klaren Lösung auf. Auch bei Verwendung von Wasser der Härte 32 °dH oder bei Zusatz von 30 Volumenprozent Ethanol traten keine Trübungen in der Lösung auf.

Die Reinigungswirkung wurde im Gebrauchstest an Windschutzscheiben von Personenkraftwagen geprüft. Dazu wurde den mit 2 Litern Wasser gefüllten Vorratstanks der Scheibenwaschanlagen jeweils eine der oben beschriebenen Tabletten zugesetzt. Die Reinigungsleistung wurde visuell beurteilt und dabei selbst an Scheiben die einen starken Ölfilm aufwiesen, als ausgeszeichnet eingestuft. Schlieren- oder Filmbildung wurde nicht beobachtet.

Ansprüche

- 1 Glasreinigungsmittel in Tablettenform, enthaltend
 - .5 a) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% Aniontensid.
 - .5 b) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0.01 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid.
 - .5 c) 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon.
 - .5 d) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0.2 bis 1.5 Gew.-% feinteilige Kieselsäure.
 - .5 e) 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Harnstoff.
 - .5 f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0.01 bis 5 Gew.-% übliche Zusatzstoffe.
- 2 Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontenside aus der Gruppe Alkylsulfate, Olefinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und deren Mischungen ausgewählt sind.
- 3 Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside aus der Gruppe der Additionsprodukte aus Ethylenoxid und langketigen Alkoholen, Alkylphenolen oder Fettsäuren oder deren Mischungen ausgewählt sind.
- 4 Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das enthaltene Polyvinylpyrrolidon einen K-Wert von 25 bis 90, vorzugsweise 25 bis 40, aufweist.
- 5 Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der feinteiligen Kieselsäure um gefällte oder pyrogene Kieselsäure handelt.
- 6 Mittel nach Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung.
 - .5 a) 15 bis 25 Gew.-% Aniontensid aus der Gruppe der Olefinsulfonate, der Alkylsulfate und deren Mischungen.
 - .5 b) 4 bis 6 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert zwischen 25 und 40.
 - .5 c) 0.3 bis 1 Gew.-% feinteilige, pyrogene Kieselsäure.
 - .5 d) 70 bis 80 Gew.-% Harnstoff.
 - .5 e) 0.01 bis 2 Gew.-% Zusatzstoffe aus der Gruppe Farbstoffe, Konservierungsmittel und deren Mischungen.
- 7 Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Reinigung von Glasscheiben, insbesondere der Windschutzscheiben von Fahrzeugen.
- 8 Verfahren zur Reinigung von Glasscheiben, insbesondere der Windschutzscheiben von Fahrzeugen, bei dem ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zunächst in Wasser gelöst und dann die Scheibe mit der Lösung behandelt wird.



9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das
Mittel in den Vorratstank einer Scherbenwa-
schanlage eingeworfen wird

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 1715

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Zeile	Betrifft Anspruch	KLASSEIKAION DER ANMELDUNG (Int. CL.3)
D, A	EP-A-0 012 904 (HOECHST AG) * Ansprache 1, 8, 9 *	1-3	C 11 D 17/00 C 11 D 3/12
A	US-A-3 674 700 (C.J. GAISER) * Spalte 6, Beispiel B *	1,2	C 11 D 3/08 C 11 D 3/37
A	EP-A-0 017 149 (HENKEL KGAA) * Anspruch 1 *	1,2	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.3)			
C 11 D 17/00 C 11 D 3/00			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Ort der Recherche	Rechercheur	Prüfer
BERLIN	30-11-1987	SCHULTZE D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	